

1/5/3 (Item 3 from file: 351)  
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

015425178 \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 2003-487320/ 200346  
XRAM Acc No: C03-130972  
XRPX Acc No: N03-387612

Gate oxide film for components such as transistors, comprises zirconium, hafnium, lanthanum, silicon, oxygen and/or nitrogen  
Patent Assignee: OGURA A (OGUR-I); OOSHITA Y (OOSH-I); TRI CHEM LAB INC (TRIC-N)

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No     | Kind | Date     | Applicat No   | Kind | Date     | Week     |
|---------------|------|----------|---------------|------|----------|----------|
| JP 2003124460 | A    | 20030425 | JP 2001316147 | A    | 20011015 | 200346 B |
| KR 2003031409 | A    | 20030421 | KR 200254411  | A    | 20020910 | 200353   |

Priority Applications (No Type Date): JP 2001316147 A 20011015

Patent Details:

| Patent No     | Kind | Lan | Pg | Main IPC    | Filing Notes |
|---------------|------|-----|----|-------------|--------------|
| JP 2003124460 | A    |     | 9  | H01L-029/78 |              |
| KR 2003031409 | A    |     |    | H01L-021/31 |              |

Abstract (Basic): JP 2003124460 A

NOVELTY - The gate oxide film comprises zirconium, hafnium, lanthanum, silicon, oxygen and/or nitrogen.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following:

- (1) element;
- (2) formation of gate oxide film; and
- (3) oxide-film forming material.

USE - For element (claimed) such as transistors, integrated circuits, large-scale integrations, and ultra large-scale integrations.

ADVANTAGE - The gate oxide film has high dielectric constant, amorphous nature, and efficiency. There is no leakage of electric current.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows a chemical vapor deposition apparatus. (Drawing includes non-English language text).  
pp; 9 DwgNo 1/6

Title Terms: GATE; OXIDE; FILM; COMPONENT; TRANSISTOR; COMPRISE; ZIRCONIUM; HAFNIUM; LANTHANUM; SILICON; OXYGEN; NITROGEN

Derwent Class: E19; L03; U11

International Patent Class (Main): H01L-021/31; H01L-029/78

International Patent Class (Additional): H01L-021/316

File Segment: CPI; EPI

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-124460

(P2003-124460A)

(43) 公開日 平成15年4月25日 (2003.4.25)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I            | テマコード* (参考)       |
|---------------------------|------|----------------|-------------------|
| H 0 1 L 29/78             |      | H 0 1 L 21/316 | X 5 F 0 5 8       |
| 21/316                    |      | 29/78          | 3 0 1 C 5 F 1 4 0 |

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-316147(P2001-316147)

(22) 出願日 平成13年10月15日 (2001.10.15)

(71) 出願人 501400563

小椋 厚志

東京都八王子市めじろ台2-37-6

(71) 出願人 501400574

大下 祥雄

愛知県名古屋市中天白区島田黒石418 豊田

工業大学黒石住宅22号

(71) 出願人 591006003

株式会社トリケミカル研究所

山梨県北都留郡上野原町上野原8154-217

(74) 代理人 100079005

弁理士 宇高 克己

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゲート酸化膜、素子、ゲート酸化膜形成方法、ゲート酸化膜形成材料

(57) 【要約】

【課題】 電荷のリークが起き難く、かつ、誘電率が高いゲート酸化膜、引いてはこのようなゲート酸化膜を持つ素子を提供することである。

【解決手段】 Zr, Hf, Lnの群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の元素と、Siと、Oと、Nとが用いられて構成されてなるゲート酸化膜。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Zr, Hf, Lnの群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の元素と、

Siと、

Oと、

Nとが用いられて構成されてなることを特徴とするゲート酸化膜。

【請求項2】 Zr, Hf, Lnの群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の元素の酸化膜にSi-Nフラグメントを有する材料で構成されてなることを特徴とするゲート酸化膜。

【請求項3】 Zr, Hf, Lnの群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の元素と、Siと、Oと、Nとが用いられて構成されてなるゲート酸化膜であって、前記ゲート酸化膜はSi-Nフラグメントを有することを特徴とするゲート酸化膜。

【請求項4】 請求項1～請求項3いずれかのゲート酸化膜が形成されてなる素子。

【請求項5】 Zrのアルコキシド化合物、Zrのβ-ジケトン化合物、Zrのアルキルアミド化合物、Hfのアルコキシド化合物、Hfのβ-ジケトン化合物、Hfのアルキルアミド化合物、Lnのアルコキシド化合物、Lnのβ-ジケトン化合物、Lnのアルキルアミド化合物、Lnのアルキル置換シクロペンタジエニル化合物の群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の第1の化合物と、

$(R_1 R_2 N)_n SiH_{4-n}$  (但し、 $R_1, R_2$  は炭化水素基、又はシリコン系化合物の基、 $n$  は1～4の整数) で表される第2の化合物とを酸化性雰囲気下で分解させ、基体上に酸化膜を形成することを特徴とするゲート酸化膜の形成方法。

【請求項6】 第1の化合物と第2の化合物とを、同時、又は交互に分解させることを特徴とする請求項5のゲート酸化膜の形成方法。

【請求項7】 酸素、亜酸化窒素、オゾン、水、及び過酸化水素の群の中から選ばれる酸化性雰囲気下で第1の化合物と第2の化合物とを分解させることを特徴とする請求項5又は請求項6のゲート酸化膜の形成方法。

【請求項8】 熱、プラズマ、光、レーザーの群の中から選ばれるいずれかの手法を用いて第1の化合物と第2の化合物とを分解させることを特徴とする請求項5～請求項7いずれかのゲート酸化膜の形成方法。

【請求項9】 200～700℃の温度下で分解させることを特徴とする請求項5～請求項8いずれかのゲート酸化膜の形成方法。

【請求項10】 第1の化合物が、 $(i-O-C_3H_7)_4 Zr$ ,  $(t-O-C_4H_9)_4 Zr$ ,  $(DPM)_4 Zr$ ,  $(Me_2 N)_4 Zr$ ,  $(Et_2 N)_4 Zr$ ,  $(Et(Me) N)_4 Zr$ ,  $(i-O-C_3H_7)_4 Hf$ ,  $(t-O-C_4H_9)_4 Hf$ ,  $(DPM)_4 Hf$

$f$ ,  $(Me_2 N)_4 Hf$ ,  $(Et_2 N)_4 Hf$ ,  $(Et(Me) N)_4 Hf$ ,  $(DPM)_3 Ln$ ,  $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$ ,  $[C_5H_5]_3 Ln$ ,  $[(CH_3)C_5H_4]_3 Ln$ ,  $[(C_2H_5)C_5H_4]_3 Ln$ ,  $[(i-C_3H_7)C_5H_4]_3 Ln$ ,  $[(n-C_4H_9)C_5H_4]_3 Ln$  の群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の化合物であることを特徴とする請求項5～請求項9いずれかのゲート酸化膜の形成方法。

【請求項11】 第2の化合物が、 $(Et_2 N)_4 Si$ ,  $(Et_2 N)_3 SiH$ ,  $(Et_2 N)_2 SiH_2$ ,  $(Me_2 N)_4 Si$ ,  $(Me_2 N)_3 SiH$ ,  $(Me_2 N)_2 SiH_2$  の群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の化合物であることを特徴とする請求項5～請求項9いずれかのゲート酸化膜の形成方法。

【請求項12】 第1の化合物が  $(Et_2 N)_4 Zr$ ,  $(Et_2 N)_4 Hf$ ,  $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$  の群の中から選ばれる何れかであり、第2の化合物が  $(Et_2 N)_3 SiH$  であり、酸化性雰囲気が窒素によって1～10%に希釈された酸素雰囲気であり、分解温度が400～600℃であり、反応室の圧力が0.001～10 Torrであることを特徴とする請求項5～請求項9いずれかのゲート酸化膜の形成方法。

【請求項13】 第1の化合物と第2の化合物とのモル比が1000:1～1:100であることを特徴とする請求項5～請求項12いずれかのゲート酸化膜の形成方法。

【請求項14】 Zrのアルコキシド化合物、Zrのβ-ジケトン化合物、Zrのアルキルアミド化合物、Hfのアルコキシド化合物、Hfのβ-ジケトン化合物、Hfのアルキルアミド化合物、Lnのアルコキシド化合物、Lnのβ-ジケトン化合物、Lnのアルキルアミド化合物、Lnのアルキル置換シクロペンタジエニル化合物の群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の第1の化合物と、 $(R_1 R_2 N)_n SiH_{4-n}$  (但し、 $R_1, R_2$  は炭化水素基、又はシリコン系化合物の基、 $n$  は1～4の整数) で表される第2の化合物とを有することを特徴とする酸化膜形成材料。

【請求項15】 第1の化合物および第2の化合物が溶媒中に溶解されてなることを特徴とする請求項14の酸化膜形成材料。

【請求項16】 第1の化合物が、 $(i-O-C_3H_7)_4 Zr$ ,  $(t-O-C_4H_9)_4 Zr$ ,  $(DPM)_4 Zr$ ,  $(Me_2 N)_4 Zr$ ,  $(Et_2 N)_4 Zr$ ,  $(Et(Me) N)_4 Zr$ ,  $(i-O-C_3H_7)_4 Hf$ ,  $(t-O-C_4H_9)_4 Hf$ ,  $(DPM)_4 Hf$ ,  $(Me_2 N)_4 Hf$ ,  $(Et_2 N)_4 Hf$ ,  $(Et(Me) N)_4 Hf$ ,  $(DPM)_3 Ln$ ,  $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$ ,  $[C_5H_5]_3 Ln$ ,  $[(CH_3)C_5H_4]_3 Ln$ ,  $[(C_2H_5)C_5H_4]_3 Ln$ ,  $[(i-C_3H_7)C_5H_4]_3 Ln$ ,  $[(n-C_4H_9)C_5H_4]_3 Ln$

9)  $C_5H_4]_3Ln$ の群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の化合物であることを特徴とする請求項14又は請求項15の酸化膜形成材料。

【請求項17】 第2の化合物が、 $(Et_2N)_4Si$ 、 $(Et_2N)_3SiH$ 、 $(Et_2N)_2SiH_2$ 、 $(Me_2N)_4Si$ 、 $(Me_2N)_3SiH$ 、 $(Me_2N)_2SiH_2$ の群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の化合物であることを特徴とする請求項14又は請求項15の酸化膜形成材料。

【請求項18】 第1の化合物と第2の化合物とのモル比が1000:1~1:100であることを特徴とする請求項14~請求項17いずれかの酸化膜形成材料。

【請求項19】 ゲート酸化膜形成材料であることを特徴とする請求項14~請求項18いずれかの酸化膜形成材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ゲート酸化膜、素子、ゲート酸化膜形成方法、ゲート酸化膜形成材料に関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】現在、半導体分野における進歩は著しく、LSIからULSIに移って来ている。そして、信号の処理速度を向上させる為、微細化が進んでいる。特に、ソースとドレインとの間の距離は短くなって来ている。これに伴って、ゲート酸化膜も極薄膜化の一途を辿っている。

【0003】ところで、現在、ゲート酸化膜は $SiO_2$ で構成されており、この厚さは10nm以下の薄さになるであろうことが予想されている。そして、ゲート酸化膜の厚さが3nm以下の厚さ、例えば3nm、2nm或いは1.5nmの厚さに至ると、ソースとドレイン間に溜められた電荷はゲート酸化膜を通り抜けてしまうようになる。

【0004】このような問題を解決する為に金属酸化膜が提案され始めた。

【0005】しかし、単に、金属酸化膜であれば良いと言うものではない。

【0006】例えば、下層のシリコンを酸化しないことが必要である。すなわち、シリコン層との界面が安定したものでなければならない。又、誘電率が高くなければならない。

【0007】このような観点からの研究が進められて行った結果、Zr（ジルコニウム）、Hf（ハフニウム）、Ln（ランタノイド元素）は、シリコンとの界面に安定なシリケートを形成することから、シリコンとの界面が安定したものであり、かつ、酸化膜の誘電率が高いことから、その有効性が期待されている。

【0008】しかしながら、Zr、Hf、Lnの酸化膜は、多結晶構造であり、特に成膜しようとする基板に対

して垂直方向に柱状の多結晶構造になることが報告されている。この為、このような酸化膜でゲート酸化膜を構成してしまうと、ソースとドレイン間に溜められた電荷が酸化膜中の柱状結晶塊の間を抜けてしまうことが予想される。

【0009】従って、本発明が解決しようとする課題は、電荷のリークが起き難く、かつ、誘電率が高いゲート酸化膜、引いてはこのようなゲート酸化膜を持つ素子を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】前記の課題は、Zr、Hf、Lnの群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の元素と、Siと、Oと、Nとが用いられて構成されてなることを特徴とするゲート酸化膜によって解決される。

【0011】又、Zr、Hf、Lnの群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の元素の酸化膜にSi-Nフラグメントを有する材料で構成されてなることを特徴とするゲート酸化膜によって解決される。

【0012】又、Zr、Hf、Lnの群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の元素と、Siと、Oと、Nとが用いられて構成されてなるゲート酸化膜であって、前記ゲート酸化膜はSi-Nフラグメントを有することを特徴とするゲート酸化膜によって解決される。

【0013】又、上記のゲート酸化膜が形成されてなる素子、例えばトランジスタ、IC、LSI、ULSIによって解決される。

【0014】又、Zrのアルコキシド化合物、Zrのβ-ジケトネート化合物、Zrのアルキルアミド化合物、Hfのアルコキシド化合物、Hfのβ-ジケトネート化合物、Hfのアルキルアミド化合物、Lnのアルコキシド化合物、Lnのβ-ジケトネート化合物、Lnのアルキルアミド化合物、Lnのアルキル置換シクロペンタジエニル化合物の群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の第1の化合物と、 $(R_1R_2N)_nSiH_{4-n}$ （但し、 $R_1$ 、 $R_2$ は炭化水素基、又はシリコン系化合物の基、nは1~4の整数）で表される第2の化合物とを酸化性雰囲気下で分解させ、基体上に酸化膜を形成することを特徴とするゲート酸化膜の形成方法によって解決される。

【0015】又、Zrのアルコキシド化合物、Zrのβ-ジケトネート化合物、Zrのアルキルアミド化合物、Hfのアルコキシド化合物、Hfのβ-ジケトネート化合物、Hfのアルキルアミド化合物、Lnのアルコキシド化合物、Lnのβ-ジケトネート化合物、Lnのアルキルアミド化合物、Lnのアルキル置換シクロペンタジエニル化合物の群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の第1の化合物と、 $(R_1R_2N)_nSiH_{4-n}$ （但し、 $R_1$ 、 $R_2$ は炭化水素基、又はシリコン系化合物の基、nは1~4の整数）で表される第2の化合物とを有することを特徴とする酸化膜形成材料（特に、ゲート酸

化膜形成材料)によって解決される。

【0016】特に、上記第1の化合物および第2の化合物が溶媒中に溶解されてなる酸化膜形成材料(特に、ゲート酸化膜形成材料)によって解決される。

【0017】上記ゲート酸化膜の形成方法において、第1の化合物と第2の化合物とを、同時、又は交互に分解させることが好ましい。又、酸素、亜酸化窒素、オゾン、水、及び過酸化水素の群の中から選ばれる酸化性雰囲気下で第1の化合物と第2の化合物とを分解させることが好ましい。又、熱、プラズマ、光、レーザーの群の中から選ばれるいずれかの手法を用いて第1の化合物と第2の化合物とを分解させることが好ましい。又、分解時の温度は200～700℃であるのが好ましい。特に、300℃以上が好ましい。又、600℃以下が好ましい。

【0018】本発明において、第1の化合物は、例えば  $(i-O-C_3H_7)_4Zr$ ,  $(t-O-C_4H_9)_4Zr$ ,  $(DPM)_4Zr$ ,  $(Me_2N)_4Zr$ ,  $(Et_2N)_4Zr$ ,  $(Et(Me)N)_4Zr$ ,  $(i-O-C_3H_7)_4Hf$ ,  $(t-O-C_4H_9)_4Hf$ ,  $(DPM)_4Hf$ ,  $(Me_2N)_4Hf$ ,  $(Et_2N)_4Hf$ ,  $(Et(Me)N)_4Hf$ ,  $(DPM)_3Ln$ ,  $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$ ,  $[C_5H_5]_3Ln$ ,  $[(CH_3)C_5H_4]_3Ln$ ,  $[(C_2H_5)C_5H_4]_3Ln$ ,  $[(i-C_3H_7)C_5H_4]_3Ln$ ,  $[(n-C_4H_9)C_5H_4]_3Ln$  の群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の化合物である。又、第2の化合物は、 $(Et_2N)_4Si$ ,  $(Et_2N)_3SiH$ ,  $(Et_2N)_2SiH_2$ ,  $(Me_2N)_4Si$ ,  $(Me_2N)_3SiH$ ,  $(Me_2N)_2SiH_2$  の群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の化合物である。

【0019】そして、第1の化合物が  $(Et_2N)_4Zr$ ,  $(Et_2N)_4Hf$ ,  $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$  の群の中から選ばれる何れかであり、第2の化合物が  $(Et_2N)_3SiH$  であり、酸化性雰囲気が窒素によって1～10%に希釈された酸素雰囲気であり、分解温度が400～600℃であり、反応室の圧力が0.001～10 Torrである方法は特に好ましい。

【0020】本発明において、第1の化合物と第2の化合物とのモル比は1000:1～1:100、特に100:1～1:10が好ましい。

【0021】そして、上記本発明の酸化膜は、誘電率が高く、かつ、アモルファスであることから、電荷のリークが起き難く、高性能なゲート酸化膜を持つ素子が得られる。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明になるゲート酸化膜は、Zr(ジルコニウム)、Hf(ハフニウム)、Ln(ランタノイド元素)の群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の元素と、Siと、Oと、Nとが用いられて構成されて

なる。特に、Zr, Hf, Lnの群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の元素: Si:O:N=100:0.1～1000:100～1100:0.1～1000の割合(原子数比)で構成されたものである。或いは、Zr, Hf, Lnの群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の元素の酸化膜にSi-Nフラグメントを有する材料で構成されてなる。特に、Zr, Hf, Lnの群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の元素の酸化膜は、Zr, Hf, Lnの群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の元素: O=100:100～1100の割合(原子数比)で構成されたものである。そして、このような酸化膜中のZr, Hf, Lnの群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の元素の合計100原子数に対して、特に、Si-Nフラグメントを0.1～1000個の割合で含むものである。尚、Si-NフラグメントにおけるSiとNとの割合(原子数比)は、Si:N=100:20～400のものが好ましい。又は、Zr, Hf, Lnの群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の元素と、Siと、Oと、Nとが用いられて構成されてなるゲート酸化膜であって、前記ゲート酸化膜はSi-Nフラグメントを有する。特に、Zr, Hf, Lnの群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の元素: Si:O:N=100:0.1～1000:100～1100:0.1～1000の割合(原子数比)で構成されたものである。そして、このような酸化膜中のZr, Hf, Lnの群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の元素の合計100原子数に対して、特に、Si-Nフラグメントを0.1～1000個の割合で含むものである。Si-NフラグメントにおけるSiとNとの割合(原子数比)は、Si:N=100:20～400のものが好ましい。

【0023】本発明になる素子、例えばトランジスタ、IC, LSI, ULSIは、上記のゲート酸化膜を有する。

【0024】本発明になるゲート酸化膜の形成方法は、Zrのアルコキシド化合物、Zrのβ-ジケトネート化合物、Zrのアルキルアミド化合物、Hfのアルコキシド化合物、Hfのβ-ジケトネート化合物、Hfのアルキルアミド化合物、Lnのアルコキシド化合物、Lnのβ-ジケトネート化合物、Lnのアルキルアミド化合物、Lnのアルキル置換シクロペンタジエニル化合物の群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の第1の化合物と、 $(R_1R_2N)_nSiH_4-n$  (但し、 $R_1, R_2$ は炭化水素基(特に、アルキル基)、又はシリコン系化合物の基、 $n$ は1～4の整数)で表される第2の化合物とを酸化性雰囲気下で分解させ、基体上に酸化膜を形成する方法である。このゲート酸化膜の形成方法において、第1の化合物と第2の化合物とは、同時、又は交互に分解させられる。又、酸素、亜酸化窒素、オゾン、水、及び過酸化水素の群の中から選ばれる酸化性雰囲気下で第1の化合物と第2の化合物とは分解させられる。

又、熱、プラズマ、光（紫外光や赤外光も含まれる。）、レーザーの群の中から選ばれるいずれかの手法を用いて第1の化合物と第2の化合物とは分解させられる。又、分解時の温度は200～700℃、特に300℃以上で、600℃以下である。第1の化合物は、例えば  $(i\text{-O-C}_3\text{H}_7)_4\text{Zr}$ ,  $(t\text{-O-C}_4\text{H}_9)_4\text{Zr}$ ,  $(\text{DPM})_4\text{Zr}$ ,  $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Zr}$ ,  $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Zr}$ ,  $(\text{Et}(\text{Me})\text{N})_4\text{Zr}$ ,  $(i\text{-O-C}_3\text{H}_7)_4\text{Hf}$ ,  $(t\text{-O-C}_4\text{H}_9)_4\text{Hf}$ ,  $(\text{DPM})_4\text{Hf}$ ,  $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Hf}$ ,  $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Hf}$ ,  $(\text{Et}(\text{Me})\text{N})_4\text{Hf}$ ,  $(\text{DPM})_3\text{Ln}$ ,  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ,  $[\text{C}_5\text{H}_5]_3\text{Ln}$ ,  $[(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4]_3\text{Ln}$ ,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_5\text{H}_4]_3\text{Ln}$ ,  $[(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{C}_5\text{H}_4]_3\text{Ln}$ ,  $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{C}_5\text{H}_4]_3\text{Ln}$  のいずれかである。第2の化合物は、例えば  $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Si}$ ,  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{SiH}$ ,  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{SiH}_2$ ,  $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Si}$ ,  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ ,  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SiH}_2$  のいずれかである。そして、第1の化合物が  $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Zr}$ ,  $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Hf}$ ,  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  の群の中から選ばれる何れかであり、第2の化合物が  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{SiH}$  であり、酸化性雰囲気（酸素によって1～10%に希釈された酸素雰囲気）であり、分解温度が400～600℃であり、反応室の圧力が0.001～10 Torr である方法は特に好ましい。

【0025】本発明になる酸化膜形成材料、特にゲート酸化膜形成材料は、Zrのアルコキシド化合物、Zrのβ-ジケトン化合物、Zrのアルキルアミド化合物、Hfのアルコキシド化合物、Hfのβ-ジケトン化合物、Hfのアルキルアミド化合物、Lnのアルコキシド化合物、Lnのβ-ジケトン化合物、Lnのアルキルアミド化合物、Lnのアルキル置換シクロペンタジエンル化合物の群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の第1の化合物と、 $(\text{R}_1\text{R}_2\text{N})_n\text{SiH}_{4-n}$ （但し、 $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  は炭化水素基（特に、アルキル基）、又はシリコン系化合物の基、 $n$ は1～4の整数）で表される第2の化合物とを有する。特に、上記第1の化合物および第2の化合物が溶媒中に溶解されてなる。第1の化合物は、例えば  $(i\text{-O-C}_3\text{H}_7)_4\text{Zr}$ ,  $(t\text{-O-C}_4\text{H}_9)_4\text{Zr}$ ,  $(\text{DPM})_4\text{Zr}$ ,  $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Zr}$ ,  $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Zr}$ ,  $(\text{Et}(\text{Me})\text{N})_4\text{Zr}$ ,  $(i\text{-O-C}_3\text{H}_7)_4\text{Hf}$ ,  $(t\text{-O-C}_4\text{H}_9)_4\text{Hf}$ ,  $(\text{DPM})_4\text{Hf}$ ,  $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Hf}$ ,  $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Hf}$ ,  $(\text{Et}(\text{Me})\text{N})_4\text{Hf}$ ,  $(\text{DPM})_3\text{Ln}$ ,  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ,  $[\text{C}_5\text{H}_5]_3\text{Ln}$ ,  $[(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4]_3\text{Ln}$ ,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_5\text{H}_4]_3\text{Ln}$ ,  $[(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{C}_5\text{H}_4]_3\text{Ln}$ ,  $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{C}_5\text{H}_4]_3\text{Ln}$  のいずれかである。第2の化合物

は、例えば  $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Si}$ ,  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{SiH}$ ,  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{SiH}_2$ ,  $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Si}$ ,  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ ,  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SiH}_2$  のいずれかである。第1の化合物と第2の化合物とのモル比は1000:1～1:100、特に100:1～1:10である。

【0026】以下、更に具体的な実施例を挙げて説明する。

#### 【0027】

【実施例1】図1は成膜装置（CVD）の概略図である。同図中、1a, 1bは原料容器、2は加熱器、3は分解反応炉、4はSi基板、5は流量制御器である。

【0028】容器1aには  $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Hf}$  が入れられており、80℃に加熱される。そして、キャリアガスとして窒素が20ml/minの割合で吹き込まれた。

【0029】容器1bには  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{SiH}$  が入れられており、80℃に加熱される。そして、キャリアガスとして窒素が20ml/minの割合で吹き込まれた。

【0030】気化された  $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Hf}$  及び  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{SiH}$  はキャリアガスと共に配管を経て分解反応炉3に導入される。尚、この時、系内は0.1～1 Torrに排気されていた。又、基板4は500℃に加熱されている。

【0031】又、上記導入時に、反応ガスとして、窒素で1%に希釈した酸素を10ml/minの割合で流した。

【0032】上記のようにしてSi基板4表面に膜が形成された。

【0033】この膜をTEM（透過型電子顕微鏡）にて観察した。その結果、結晶塊は観測されず、アモルファスであることが確認できた。界面も安定していた。又、電子線回折パターンによってもアモルファスであることが確認できた。（図2参照）又、XPS（X線光電子分光法）によって膜中のHf, Si, O, N, Cの濃度を分析した。これによれば、Cは観測されず、膜はHf（23.3%）とSi（10%）とO（64%）とN（2.7%）とからなるものであった。

【0034】更に、FT-IR（フーリエ変換型赤外分光分析）で調べた処、膜中にSi-Nの結合の存在することも判った。すなわち、Si-Nフラグメントの存在が確認できた。尚、この割合は、Hfを23.3%とした場合において、2.5%であった。

【0035】又、容器1bの温度を50～100℃の範囲で変化させ、 $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{SiH}$  の分解反応炉への供給量を変えて同様に行った。その結果、図3に示される通り、膜中のSi濃度を制御できることが判った。尚、図4に示される通り、Si濃度が増すと、膜中のN濃度も増すことが判る。これは、Si-Nフラグメントの存在からも予想できる。

【0036】又、膜の屈折率を測定したので、その結果を図5に示す。屈折率の二乗と誘電率とは近似的に比例関係が成立する。そして、Si濃度が低下すると、屈折率も低下する。従って、Siの添加によって、Hf酸化膜の誘電率は低下することが判った。尚、図5中、点線で示すグラフは、Hf酸化膜にSiのみを添加した場合のものであり、実践で示すグラフは本発明(組成がHf, Si, N, O)の膜のものである。そして、両者を対比すると、本発明になる膜は、すなわちSiのみの添加よりもSi, Nの添加の方が、より高い誘電率のものが得られることが判る。

【0037】更に、上記組成で厚さ5nmの膜のCapacitance-Voltage特性を調べた処、次世代トランジスタに十分に使用可能なリーク耐性を持っていた。

【0038】

【実施例2~6】実施例1において、 $(Et_2N)_4Hf$ の代わりに $(i-O-C_3H_7)_4Hf$ ,  $(t-O-C_4H_9)_4Hf$ ,  $(DPM)_4Hf$ ,  $(Me_2N)_4Hf$ ,  $(Et(Me)N)_4Hf$ を用いて同様に行った。

【0039】その結果、実施例1と同様な膜が得られた。

【0040】

【実施例7~12】実施例1において、 $(Et_2N)_4Hf$ の代わりに $(i-O-C_3H_7)_4Zr$ ,  $(t-O-C_4H_9)_4Zr$ ,  $(DPM)_4Zr$ ,  $(Me_2N)_4Zr$ ,  $(Et_2N)_4Zr$ ,  $(Et(Me)N)_4Zr$ を用いて同様に行った。

【0041】その結果、実施例1と同様な膜が得られた。但し、膜組成はZr, Si, N, Oである。

【0042】

【実施例13~19】実施例1において、 $(Et_2N)_4Hf$ の代わりに $(DPM)_3Ln$ ,  $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$ ,  $[C_5H_5]_3Ln$ ,  $[(CH_3)C_5H_4]_3Ln$ ,  $[(C_2H_5)C_5H_4]_3Ln$ ,  $[(i-C_3H_7)C_5H_4]_3Ln$ ,  $[(n-C_4H_9)C_5H_4]_3Ln$ を用いて同様に行った。

【0043】その結果、実施例1と同様な膜が得られた。但し、膜組成はLn, Si, N, Oである。

【0044】尚、LnとしてはLa, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Ybが用いられた。

【0045】

【実施例20~24】実施例1において、 $(Et_2N)_3SiH$ の代わりに $(Et_2N)_4Si$ ,  $(Et_2N)_2SiH_2$ ,  $(Me_2N)_4Si$ ,  $(Me_2N)_3SiH$ ,  $(Me_2N)_2SiH_2$ を用いて同様に行った。

【0046】その結果、実施例1と同様な膜が得られた。

【0047】

【実施例25~28】実施例1において、希釈酸素の代わりに亜酸化窒素、オゾン、水、過酸化水素を用いて同様に行った。

【0048】その結果、実施例1と同様な膜が得られた。

【0049】

【実施例29~31】実施例1において、化合物の分解手段としての加熱の代わりにプラズマ、光、レーザー照射を用いて同様に行った。

【0050】その結果、実施例1と同様な膜が得られた。

【0051】

【実施例32】図6は成膜装置(CVD)の概略図である。同図中、1a, 1bは原料容器、2は加熱器、3は分解反応炉、4はSi基板、5, 6は流量制御器、7は気化器である。

【0052】容器1aには $(Et_2N)_4Hf$ と $(Et_2N)_3SiH$ とが等モルずつ入れられており、流量制御器6を通して気化器7に送られた。尚、気化器7では150℃に設定されていて、これにより気化される。

【0053】気化された原料はキャリアガスと共に配管を経て分解反応炉3に導入される。尚、この時、基板4は500℃に加熱されている。

【0054】又、上記導入時に、反応ガスとして、窒素で1%に希釈した酸素を20ml/minの割合で流した。

【0055】上記のようにしてSi基板4表面に膜が形成された。

【0056】この膜をTEMにて観察した。その結果、結晶塊は観測されず、アモルファスであることが確認できた。界面も安定していた。又、電子線回折パターンによってもアモルファスであることが確認できた。

【0057】又、XPSによって膜中のHf, Si, O, N, Cの濃度を分析した。これによれば、Cは観測されず、膜はHf(24.6%)とSi(8.8%)とO(64.5%)とN(2.1%)とからなるものであった。

【0058】更に、FT-IRで調べた処、膜中にSi-Nの結合の存在することも判った。すなわち、Si-Nフラグメントの存在が確認できた。尚、この割合は、Hfを24.6%とした場合において、1.9%であった。

【0059】

【実施例33】図6の装置を用い、 $Pr[N(SiMe_3)_2]_3$ が0.1mol/lとなるようにデカンに溶解した溶液を原料容器1aに入れ、又、 $(Et_2N)_3SiH$ が0.1mol/lとなるようにデカンに溶解した溶液を原料容器1bに入れ、流量制御器6を通して気化器7に送った。尚、気化器7では180℃に設定されていて、これにより気化される。

【0060】気化された原料はキャリアガスと共に配管を経て分解反応炉3に導入される。尚、この時、基板4は500℃に加熱されている。

【0061】又、上記導入時に、反応ガスとして、窒素で1%に希釈した酸素を20ml/minの割合で流した。

【0062】上記のようにしてSi基板4表面に膜が形成された。

【0063】この膜をTEMにて観察した。その結果、結晶塊は観測されず、アモルファスであることが確認できた。界面も安定していた。又、電子線回折パターンによってもアモルファスであることが確認できた。

【0064】又、XPSによって膜中のPr, Si, O, N, Cの濃度を分析した。これによれば、Cは観測されず、膜はPr (42.9%)とSi (7.1%)とO (42.9%)とN (7.1%)とからなるものであった。

【0065】更に、FT-IRで調べた処、膜中にSi-Nの結合の存在することも判った。すなわち、Si-Nフラグメントの存在が確認できた。尚、この割合は、

Prを42.9%とした場合において、6.8%であった。

【0066】

【発明の効果】本発明の酸化膜は、誘電率が高く、かつ、アモルファスであることから、電荷のリークが起き難く、高性能なゲート酸化膜を持つ素子が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】CVD装置の概略図

【図2】透過型電子顕微鏡写真および電子線回折パターン

【図3】酸化膜中のSi濃度のグラフ

【図4】酸化膜中のN濃度のグラフ

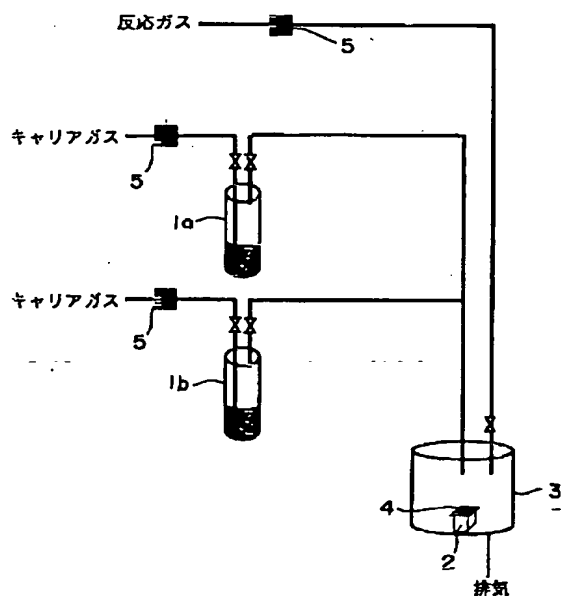
【図5】酸化膜の屈折率のグラフ

【図6】CVD装置の概略図

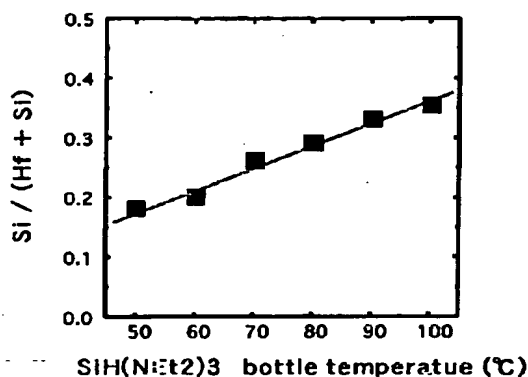
【符号の説明】

- |        |       |
|--------|-------|
| 1a, 1b | 容器    |
| 2      | 加熱器   |
| 3      | 分解反応炉 |
| 4      | Si基板  |
| 5      | 流量制御器 |

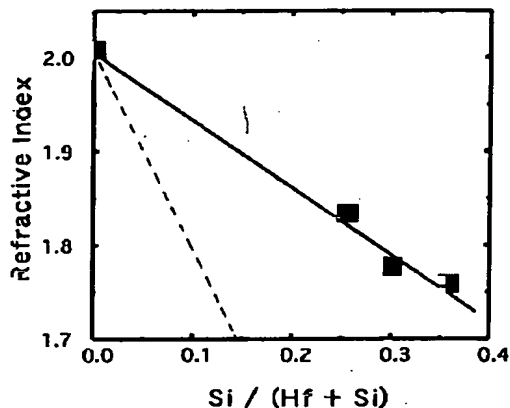
【図1】



【図3】

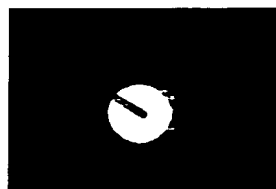
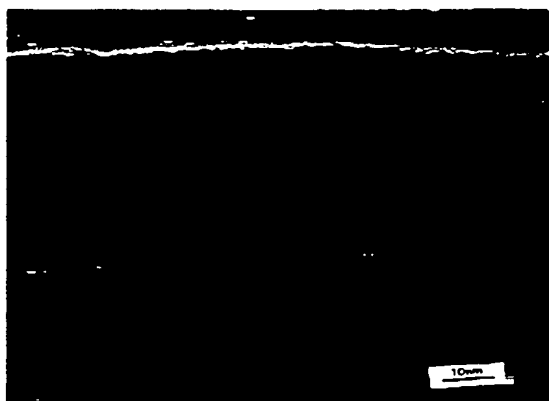


【図5】



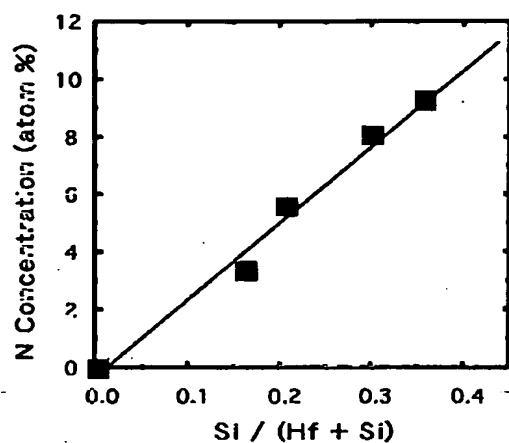


【図2】

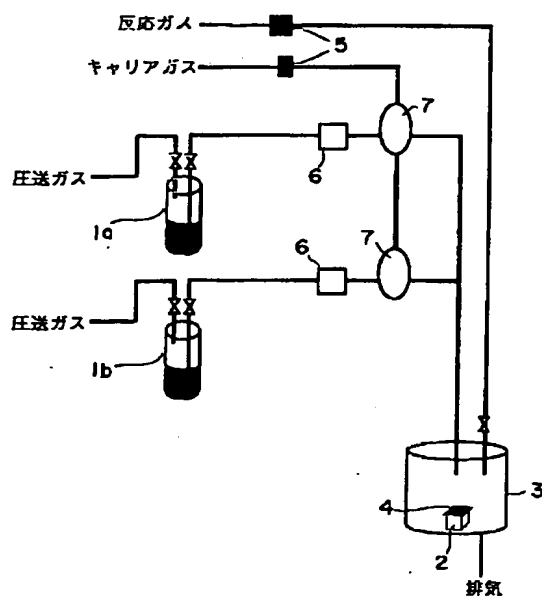


Tsub=500°C(設定550°C)  
キャリア Hf, Si 各20sccm

【図4】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 町田 英明  
山梨県北都留郡上野原町上野原8154-217  
株式会社トリケミカル研究所内  
(72)発明者 大下 祥雄  
愛知県名古屋市中天白区島田黒石418 豊田  
工業大学黒石住宅22号

(72)発明者 小椋 厚志  
東京都八王子市めじろ台2-37-6  
(72)発明者 星野 麻子  
千葉県市川市曾谷3-33-4

!(9) 003-124460 (P2003-124460A)

(72)発明者 石川 真人  
山梨県北都留郡上野原町上野原8154-217  
株式会社トリケミカル研究所内

Fターム(参考) 5F058 BC02 BC03 BC04 BC11 BF06  
BF29 BJ01  
5F140 AA24 AA39 BA01 BD13 BE10